

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-002757

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

C08G 59/40
C08F 2/48
G03F 7/004
G03F 7/038

(21)Application number : 11-172247

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.1999

(72)Inventor : ANAI KOJI

(54) LIQUID LIGHT-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid light-sensitive resin for producing a printing plate and a duplication model, or for protecting and covering an electronic circuit, capable of allowing a thick layer of ≥ 0.5 mm to be hardened by the exposure in air, having no tackiness on a surface, and hardly causing shrinkage at the time of hardening.

SOLUTION: This liquid light-sensitive resin composition consists essentially of a compound having two or more epoxy groups in the molecule, an ethylenically unsaturated compound simultaneously having hydroxy group and an ethylenically unsaturated bond (e.g. methacryloyl group) in the molecule, and a compound generating an acid by absorbing ultraviolet rays.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

AN 2001:18988 CAPLUS
 DN 134:73004
 ED Entered STN: 09 Jan 2001
 TI Liquid photosensitive epoxy resin compositions giving tack-free thick coatings without curing shrinkage
 IN Anai, Hiroshi
 PA Asahi Chemical Industry Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 8 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G059-40
 ICS C08F002-48; G03F007-004; G03F007-038
 CC 42-9 (Coatings, Inks, and Related Products)
 Section cross-reference(s): 52, 74

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2001002757	A2	20010109	JP 1999-172247	19990618
PRAI	JP 1999-172247		19990618		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2001002757	ICM	C08G059-40
	ICS	C08F002-48; G03F007-004; G03F007-038
	IPCI	C08G0059-40 [ICM,7]; C08F0002-48 [ICS,7]; G03F0007-004 [ICS,7]; G03F0007-038 [ICS,7]
	IPCR	C08F0002-46 [I,C*]; C08F0002-48 [I,A]; C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-40 [I,A]; G03F0007-004 [I,A]; G03F0007-004 [I,C*]; G03F0007-038 [I,A]; G03F0007-038 [I,C*]

AB Title compns. contain (A) compds. having ≥ 2 epoxy groups, (B) ethylenically unsatd. compds. having OH groups, and (C) compds. releasing acids by absorption of actinic energy beam. The compns. are useful for protective coatings of elec. circuits and printing plates.

Thus a composition containing 3',4'-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexylcarboxylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, and triallylsulfonium hexafluorophosphate was applied on a protective circuit board for Li ion secondary batteries and irradiated with UV light to give a tack-free coating with high adhesion strength.

ST photosensitive epoxy resin liq curing shrinkage; tack free coating hydroxy epoxy resin; UV curable coating hydroxy epoxy resin; lithium secondary battery epoxy coating tack free; printing plate relief epoxy neg photoresist

IT Coating materials
 (UV-curable; liquid photosensitive epoxy resin compns. giving tack-free coatings without curing shrinkage)

IT Epoxy resins, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (acrylic, hydroxy-containing; liquid photosensitive epoxy resin compns. giving tack-free coatings without curing shrinkage)

IT Negative photoresists
 (liquid photosensitive epoxy resin compns. giving tack-free films without curing shrinkage)

IT Secondary batteries
 (lithium, protective circuits coated with; liquid photosensitive epoxy resin compns. giving tack-free coatings without curing shrinkage)

IT Polyurethanes, uses
 RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)

DERWENT-ACC-NO: 2001-185728

DERWENT-WEEK: 200138

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxy-containing liquid photosensitive resin composition
for e.g. printing plates

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI KASEI KOGYO KK[ASAH]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0172247 (June 18, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 2001002757 A</u>	January 9, 2001	N/A	008	C08G 059/40

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001002757A	N/A	1999JP0172247	June 18, 1999

INT-CL (IPC): C08F002/48, C08G059/40 , G03F007/004 , G03F007/038

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001002757A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A liquid photosensitive resin composition comprises: (1) a compound having two or more epoxy groups in one molecule; (2) an ethylenic unsaturated compound having a hydroxyl group and an ethylenic unsaturated group in one molecule; and (3) a compound which absorbs an active ray and generates an acid.

USE - The liquid photosensitive resin composition is useful for a printing plate or a thick coating film, particularly for a protection coat of an electronic circuit.

ADVANTAGE - The liquid photosensitive resin composition can provide a thick film having a thickness of 0.5 mm or higher by irradiation in air and the surface is free from tackiness. The composition provides little shrinking when it is hardened. The composition can be cured at a low temperature and the cured product shows high adhesion with the underlying substrate. The composition has high resistance to an electrolyte, water and ionic drinking water.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: EPOXY CONTAIN LIQUID PHOTOSENSITISER RESIN COMPOSITION PRINT PLATE

DERWENT-CLASS: A21 A82 A85 G02 G06 L03 P84 U11

CPI-CODES: A05-A01E; A08-C01; A08-C07; A12-E07A; A12-L02B1; G02-A05B; G05-A;
G06-D05; G06-D06; G06-F03C; G06-F03D; L03-D05A; L03-H04E8;
L04-C20A;

EPI-CODES: U11-E02A1;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P0464*R D01 D22 D42 F47

Polymer Index [1.2]

018 ; ND04 ; Q9999 Q8684 Q8673 Q8606

Polymer Index [1.3]

018 ; D01 D26 D12 D10 D51*R D5 F26*R ; A999 A179 A157 ; A999 A179
A157

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquefied photopolymer constituent used for covering further about the liquefied photopolymer constituent in which the thing by which it is used for production of the printing version or a duplicate model, a thick-film coat, etc., and which is made to harden thickly is possible so that electronic circuitries, such as a hybrid IC and a mounting circuit, may become a malfunction neither with water nor the leaked electrolytic solution.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although producing the printing version using a photopolymer had been performed more widely than before, when a photopolymer was a liquefied photopolymer, abnormalities arose in the relief configuration acquired by contraction accompanying the hardening or a postexposure was performed in air for the adhesive removal which remains in the version front face after development, there was a trouble that the adhesiveness will remain in a relief front face or the relief shoulder section. Therefore, although the device of performing a postexposure in inactive liquids, such as water, is made, it is complicated, and an improvement was desired. moreover, also when producing the duplicate model using a liquefied photopolymer, in order to compensate aggravation of the dimensional accuracy accompanying hardening contraction, it had taken versatility and time and effort, such as hardening by making temperature of mold material silicone rubber higher than the curing temperature.

[0003] Therefore, such a problem is solved, hardening of a thick film is possible in air, and a liquefied photopolymer which the fault accompanying hardening contraction does not produce is desired. Unless the thing of the optical cationic polymerization type which combined the diepoxy compound known as a photopolymer which can be hardened in air by this, and the compound which generates an acid in an actinic-rays exposure the appropriate place was thinner than about 100micro, hardening was not completed, and since hardening of a thick thing 0.5mm or more was not completed, it was not able to be used for the application of production of the printing version or a replica, or a thick-film coat.

[0004] the pin guide pegs and connectors of loading components, such as a capacitor and a transistor, corroding an electronic circuitry under severe conditions called the bottom of absent, such as moisture, dust, and a sour gas, or dewing on the other hand, -- it is -- an end -- when it changed into such a condition, a hybrid IC and a mounting circuit plate did not operate normally, but there was risk of saying that it leads to a trouble. Moreover, while using it in the case of the cellular phone with which the rechargeable lithium-ion battery is used, drinking the time of bathing, ionicity potable water, etc., accidentally, did not drop underwater, or the protection network which ionicity potable water is poured and is connected stops having short-circuited and operated, and there was risk, such as causing the overrun of a cell. Furthermore, also when the electrolytic solution spilt liquid from a cell, the protection network was contacted and risk of having said that the function was checked or it generated heat was also inherent.

[0005] In order to solve such various problems, coating and protecting resin from the former on an

electronic-circuitry front face had been performed, but when coating resin and making a firm coat form, while hardening in an elevated temperature was needed, therefore carrying out coating, the problem that the function of an electronic circuitry will be spoiled was.

[0006] In order to solve the problem, the moisture-proof resist of a photoresist which becomes a part or the whole of a hybrid IC and a mounting circuit plate from a diene rubber system is applied to JP,61-278845,A, and forming a protective coat is proposed. However, by this approach, although hardening at low temperature was attained, in it usually being carried out and having exposed in air like, hardening was slow, and that hardened material has adhesiveness and had the problem that subsequent handling became complicated.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention makes it a technical problem to offer the liquefied photopolymer constituent which is the printing version and the liquefied photopolymer constituent for duplicate model production which there is no adhesiveness in a front face the top which can stiffen the liquefied photopolymer constituent which solved the trouble of the above-mentioned conventional technique, i.e., a thick layer 0.5mm or more, by the exposure in air, and the fault by the contraction at the time of hardening moreover does not produce, and also fitted the thick-film coat. Let it be a technical problem for cold cure to be possible, for adhesion with a substrate to be able to harden to coincidence by the optical exposure of the liquefied photopolymer constituent for electronic-circuitry protection coats which is good, has flexibility and has the resistance over the electrolytic solution, water, ionicity potable water, etc., and a short time in the inside of air, and for there to be no surface adhesiveness in it, and to offer the liquefied photopolymer for electronic-circuitry protective covering with little fault accompanying the contraction at the time of hardening.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention which solved the above-mentioned technical problem is a liquefied photopolymer constituent characterized by using as an indispensable component a hydroxyl group, the ethylene nature unsaturated compound which has an ethylene nature unsaturated bond at coincidence, and the compound which absorbs ** ultraviolet rays and generates an acid at the compound which has an epoxy group two or more in ** intramolecular, and ** intramolecular.

[0009] Hereafter, this invention is explained to a detail. The liquefied photopolymer constituent of this invention is using as the indispensable component the hydroxyl group, the ethylene nature unsaturated compound which has an ethylene nature unsaturated bond at coincidence, and the compound which absorbs ** ultraviolet rays and generates an acid at the compound which has an epoxy group two or more in ** intramolecular, and ** intramolecular as above-mentioned.

[0010] ** The compound which has in intramolecular the radical which has epoxy association, such as a glycidyl group and an epoxycyclohexyl radical, two or more as an epoxy compound which has an epoxy group two or more in intramolecular is raised. It is the compound which epichlorohydrin is made to react to polyols, such as various diols and triol, and is obtained as an example, i.e., ethylene glycol diglycidyl ether, diethylene-glycol diglycidyl ether, triethylene glycol diglycidyl ether, tetraethylene glycol diglycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, and [0011]. Propylene glycol diglycidyl ether, tripropylene glycol diglycidyl ether, Polypropylene glycol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, glycerol diglycidyl ether, Glycerol triglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, Bisphenol A diglycidyl ether, hydrogenation-ized bisphenol A diglycidyl ether, The diglycidyl ether of the compound which ethylene oxide or propylene oxide added to bisphenol A, Polytetramethylene glycol diglycidyl ether, Pori (propylene glycol horse mackerel peat) diol diglycidyl ether, Pori (ethylene glycol horse mackerel peat) diol diglycidyl ether, Pori (caprolactone) diol diglycidyl ether, etc. and [0012] The Pori epoxy compound which peroxy acids, such as a peracetic acid, are made to react to the compound which has an olefin two or more in a molecule, and is obtained, To 3 and 4-epoxy cyclo, namely, KISHIRU methyl-3'4'-epoxycyclohexyl carboxylate, The 1-methyl -3, 4-epoxycyclohexyl methyl-1'-methyl - To 3' and 4'-epoxy cyclo, KISHIRU carboxylate, The Pori epoxy compound, epoxidized soybean oil, etc. which a peracetic acid is made to react to polydiens, such as bis adipate [1-methyl -3 and 4-epoxycyclohexyl] ester, vinyl cyclohexene

diepoxide, polybutadiene, and polyisoprene, and are obtained can be raised. these are independent -- it is -- it can be combined and used.

[0013] ** It is the compound with which a hydroxyl group and the ethylene nature unsaturated compound which has an ethylene nature unsaturated bond at coincidence have a hydroxyl group, a methacryloyl radical, an acryloyl radical, etc. in intramolecular at coincidence. As a compound which has the hydroxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in coincidence, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, N-methylol acrylamide, polyoxy-ethylene-glycol mono-methacrylate, polyoxypropylene glycol mono-methacrylate, etc. can be mentioned as an example.

[0014] these are independent -- it is -- it can be combined and used. When the viewpoint of a photoresist is considered, especially the methacrylate compound that has a hydroxyl group is desirable.

Hydroxyethyl methacrylate and hydroxypropyl methacrylate are desirable from a viewpoint that a photoresist is high and it is strong, and the hydroxypropyl methacrylate which is excellent in a water resisting property is the most desirable.

[0015] ** The ethylene nature unsaturated compound which has a hydroxyl group and an ethylene nature unsaturated bond in the intramolecular of ** at coincidence to the compound 100 weight section which has an epoxy group two or more in intramolecular is used in the range of the 1 - 100 weight section. If fewer than this, sufficient thick-film hardenability will not be acquired, and if many [too], a hardened material will become weak firmly. The desirable range is 5 - 60 weight section, and is 10 - 40 weight section more preferably.

[0016] ** As a compound which absorbs actinic rays and generates an acid, there are a triarylsulfonium salt which has BF₄⁻, PF₆⁻, ASF₆⁻, SBF₆⁻, etc. as a counter ion, a diaryl iodonium salt, aryl diazonium salt, etc., and the optical cationic initiator of marketing, such as triarylsulfonium hexafluorophosphate and p-thio phenoxyphenyl diphenyl sulfonium hexafluorophosphate, can be used. These serve to generate acids, such as Lewis acid and Broensted acid, by actinic-rays exposure, and to cause a hardening reaction. In respect of hardenability, triarylsulfonium salts are desirable. It excels in respect of thick-film hardening of triarylsulfonium hexafluorophosphate especially.

[0017] The compound which generates an acid by actinic-rays exposure is added in 0.1 - 10% of the weight of the range to photopolymer constituent all weight. If few, it becomes what has it, and if many, un-arranging [that the ultraviolet absorption of itself will become large and the thickness of a photopolymer constituent which can be hardened will become small] will arise. [small the hardenability of a photopolymer constituent and inadequate] A desirable addition is 1 - 6 % of the weight in such a viewpoint. There is an advantage that it is possible to carry out polymerization hardening even if it uses the compound which has an aliphatic series epoxy group like the glycidyl group supposed that it is hard to carry out a polymerization depending on the compound which absorbs actinic rays and usually generates an acid according to the photopolymer constituent of this invention, and the width of the property of the photopolymer constituent hardened material obtained can be extended.

[0018] It does not interfere, even if it adds a component which is **-ized by the usual photopolymer, in order to adjust the viscosity and the property of a hardened material acquired to the photopolymer constituent of this invention. It is dimethacrylate and diacrylate of polyoxy ethylene glycol, such as polymers well-known as objects for liquefied photopolymers, such as partial saturation polyurethane and unsaturated polyester, as such a component, isobornyl acrylate and methacrylate, cyclohexyl methacrylate and acrylate, benzyl acrylate and methacrylate, phenyl acrylate and methacrylate, diethylene-glycol dimethacrylate and diacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate, and diacrylate, and [0019]. Propylene glycol dimethacrylate and diacrylate, dipropylene glycol dimethacrylate, and diacrylate, Tripropylene glycol dimethacrylate and diacrylate, butanediol dimethacrylate, and diacrylate, Hexanedioldimethacrylate and diacrylate, nonane diol diacrylate, and dimethacrylate, Ethylene nature unsaturated compounds and a color without epoxy groups, such as trimethylolpropanetrimethacrylate, a thoria chestnut rate, and dimethacrylate, diacrylate that have a bisphenol frame, and the functional group which can react, an ultraviolet ray absorbent, a storage stabilizer, etc. are raised.

[0020] The above-mentioned partial saturation polyurethane is obtained by making a diol compound and a diisocyanate compound react and making the compound which has in coincidence the compound or isocyanate radical which, subsequently to coincidence, has a hydroxyl group or an amino group, and an ethylene nature unsaturated bond, and an ethylene nature unsaturated bond react.

[0021] In the approach of compounding the polyurethane polymer of a both-ends isocyanate radical first, and making a hydroxyl group and the compound which has an ethylene nature unsaturated bond at coincidence reacting to this A hydroxyl group and the compound which has an ethylene nature unsaturated bond in coincidence In order to make easy a reaction with the polyurethane polymer which has an isocyanate radical in both ends, to suppress side reaction and to terminate a reaction for a short time, it is desirable to make it add and react so that the number of hydroxyl groups may become superfluous to the number of isocyanate radicals. Usually, the thing of an initial complement added to an excess about 2 to 5 times is performed. Therefore, what is obtained serves as mixture of the polyurethane polymer which has an ethylene nature unsaturated bond, and a superfluous hydroxyl-group content ethylene nature unsaturated compound.

[0022] In the approach to which the compound which compounds the polyurethane polymer of a both-ends hydroxyl group first, and has an isocyanate radical and an ethylene nature unsaturated bond in this at coincidence is made to react Although the compound which has an isocyanate radical and an ethylene nature unsaturated bond in coincidence is the same as the number of the hydroxyl groups of a polyurethane polymer or being added in little range is common In this case, it is desirable to lower the viscosity of the system of reaction, using as a diluent the component which makes it easy to stir, and does not participate in an urethane-ized reaction in order to suppress side reaction. To add superfluously the compound which has an isocyanate radical and an ethylene nature unsaturated bond in coincidence, it is required to add the compound which has active hydrogen, such as a hydroxyl group after reaction termination, and to lose an isocyanate radical.

[0023] As a diol compound, polyester diols, such as polyester diols, such as the compound which has two hydroxyl groups, for example, polypropylene-glycol horse mackerel peat diol, poly neopentyl glycol AJIPETO diol, polybutylene glycol AJIPETO diol, the poly caprolactone diol, and the poly valerolactone diol, and polyethylene-glycol diol, a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, etc. can be mentioned as an example into a monad. Although about 400 to 5000 thing is usually used, as for the molecular weight which can be found from the hydroxyl value of a diol compound, it is desirable to use the thing of about 500 to 2500 molecular weight from a viewpoint of obtaining a more flexible and strong object.

[0024] The compound which has two isocyanate radicals as a diisocyanate compound, for example, tolylene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, etc. can be mentioned. Tolylene diisocyanate is desirable at the point that viscosity is not raised so much in these, but a flexible and strong thing is easy to be obtained.

[0025] As a compound which has a hydroxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in coincidence, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, N-methylol acrylamide, polyoxy-ethylene-glycol mono-methacrylate, polyoxypropylene glycol mono-methacrylate, etc. can be mentioned as an example. In these, hydroxyethyl methacrylate and hydroxypropyl methacrylate are desirable from a viewpoint of being flexible and strong, and the hydroxypropyl methacrylate which is excellent in a water resisting property is the most desirable.

[0026] What is obtained by making a diisocyanate compound add to the compound which has a hydroxyl group and an ethylene nature partial saturation radical in coincidence as a compound which has an isocyanate radical and an ethylene nature partial saturation radical in coincidence by 1 to 1 can be mentioned. As for the number average molecular weight calculated by GPC measurement which makes a criterion the polystyrene of the partial saturation polyurethane obtained as mentioned above, it is desirable that it is 800-25000. Although viscosity of the photopolymer constituent obtained, so that molecular weight is small can be made low, since the flexibility of a hardened material will be lost and it will be hard coming to carry out wearing in a printing machine cylinder if molecular weight becomes

smaller than this, it is not desirable.

[0027] If molecular weight is large, although it will be easy to secure the flexibility of a hardened material, the viscosity of the photopolymer constituent which will be obtained if larger than this becomes high, and in case it fabricates in fixed thickness, it is hard to come out of thickness precision, and fault, such as becoming easy to involve in air bubbles, arises. In order to raise the development nature after image exposure and to raise adhesion with a base, it is effective to introduce polar groups, such as a carboxyl group, into partial saturation polyurethane.

[0028] Installation of the carboxyl group to partial saturation polyurethane After making it the urethane polymer of a both-ends isocyanate radical, two hydroxyl groups and the compound which has an ethylene nature unsaturated bond in coincidence are added. By considering as the partial saturation polyurethane which the hydroxyl group and isocyanate radical of a piece of them are made to react, and has two hydroxyl groups and two ethylene nature unsaturated bonds in a molecule, adding an acid anhydride further and carrying out ring breakage addition It can consider as the partial saturation polyurethane which had a carboxyl group and an ethylene nature unsaturated bond in both ends at coincidence.

[0029] A thing with hydroxyl groups of the first class and the second class which add water to glycidyl methacrylate or acrylate, are made to carry out ring breakage of the epoxy group as two hydroxyl groups used here and a compound which has an ethylene nature unsaturated bond in coincidence, and are obtained, such as a compound, is used. Only one hydroxyl group in a molecule can consider as the partial saturation polyurethane of an isocyanate radical and the both-ends hydroxyl group which reacted using the reactant difference between a first-class hydroxyl group and the second class hydroxyl group.

[0030] As an acid anhydride which carries out a ring breakage addition reaction to a hydroxyl group, and generates a carboxyl group, a succinic acid, phthalic anhydride, a maleic anhydride, etc. can be mentioned. Unsaturated polyester is obtained by the dehydration condensation of a diol compound and the dicarboxylic acid compound whose at least one kind is what has an ethylene nature unsaturated bond. Moreover, the polyester of a both-ends hydroxyl group or a both-ends carboxyl group is compounded by the dehydration condensation reaction from a diol compound and a dicarboxylic acid compound, and also making the ethylene nature unsaturated compound which subsequently has these end functional groups and the radical which can react react is acquired.

[0031] As a diol compound, ethylene glycol, a diethylene glycol, a polyethylene glycol, propylene glycol, a polypropylene glycol, butanediol, etc. can be mentioned as an example. What has ethylene nature partial saturation radicals, such as saturation dicarboxylic acid, such as an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, isophthalic acid, a succinic acid, a phthalic anhydride, and terephthalic acid, boletic acid, a maleic acid, and a maleic anhydride, as a dicarboxylic acid compound can be illustrated.

[0032] Although **-ization of the compound which generates a free radical by actinic-rays exposure is not needed in order to stiffen the photopolymer constituent of this invention, using such a compound as an ultraviolet ray absorbent in order to adjust a sensibility property does not interfere. Although **** [by which the effectiveness is demonstrated] rare ***** of an indispensable component is good in the photopolymer constituent of this invention, it is usually preferably desirable that it is 80 % of the weight or more more preferably 50% of the weight or more 30% of the weight or more.

[0033] The desirable viscosity of a photopolymer constituent changes with applications. In order to fabricate in thickness of 0.5mm or more and to secure thickness precision for the printing version production, as for the viscosity of a photopolymer constituent, it is desirable for 800poise or less 600poise or less to be 500poise or less especially preferably preferably at 20 degrees C. When carrying out a coat to the case where it uses for pouring in a photopolymer into a mold and on the other hand producing a replica, or an electronic circuitry, thinly, it is desirable for 300poise or less 200poise or less to be 100poise or less more preferably at 20 degrees C. Moreover, although it changes with configurations of a coat method and a coat-ed object when using for a thick-film coat, it is usually preferably desirable [especially preferably] 30poise or more 200poise or less that it is [50poise or more] 150poise or less 10poise or more 300poise or less. Moreover, when carrying out a coat thinly, low viscosity and the direction which is especially 10poise or less are easy to do an activity and are

more desirable than 50poise.

[0034] The viscosity of a photopolymer constituent can lower an epoxy group, the radical which can react, and an ethylene nature unsaturated bond by the ethylene nature unsaturated compound which it has in coincidence, and raising the rate of a compounding ratio of a liquefied ethylene nature unsaturated compound especially. Especially the thing that has molecular weight small also in a liquefied ethylene nature unsaturated compound has the large effectiveness of lowering viscosity. Moreover, it is also effective in lowering viscosity to add liquefied plasticizers in the range which does not affect other properties, such as hardenability, so much. Moreover, it is also effective to use what has the large molecular weight as the radical which **izes the amount components of giant molecules, such as partial saturation polyurethane and unsaturated polyester, in order to raise viscosity, or can react with an epoxy group, and a compound which has an ethylene nature unsaturated bond in coincidence.

[0035] Moreover, although viscosity can also be lowered by raising the temperature of a photopolymer constituent at the time of use, since it may deteriorate depending on temperature, it is necessary to use it in the temperature requirement where such a thing does not happen.

[0036] What is usually used for what emits ultraviolet rays with a wavelength of 300-400nm being suitable for the light source used for stiffening the photopolymer constituent of this invention, and stiffening photopolymers, such as an ultraviolet-rays fluorescent lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a metal halide lamp, and a xenon lamp, can be used.

[0037] After carrying out a laminating so that a covering film may be touched on the negative film covered by the cover sheet when used for producing the printing version, an actinic-rays exposure is performed through a negative film, and subsequently the printing version is obtained according to the process of the inquiry for an unexposed part, desiccation, and a postexposure. Although a postexposure is performed in this process in order to remove the adhesiveness which remains in a version front face, it is possible to perform this process in air in the photopolymer constituent of this invention.

[0038] The thick-film coat of a photopolymer can be performed by well-known approaches, such as the approach of slushing a photopolymer in shuttering and fabricating carrying out dipping processing of the coat-ed object at a photopolymer constituent, spreading using the brush etc., mechanical spreading using a dispenser, or a coat-ed object.

[0039] Covering of the photopolymer to an electronic circuitry can be performed by well-known approaches, such as carrying out dipping processing of the electronic circuitry at a photopolymer constituent, and a method of slushing a photopolymer in shuttering and laying spreading using the brush etc., mechanical spreading using a dispenser, or an electronic circuitry underground.

[0040] The electronic circuitry said by this invention is an electronic circuitry where at least one was incorporated for components, such as LSI, a transistor, a capacitor, FET, an electrical-potential-difference sensing element, a fuse, a thermistor, and a resistance element, and what was mounted on substrates, such as a glass epoxy resin substrate, a paper phenol resin substrate, and an alumina substrate, is included. When the hardening coat of the photopolymer constituent of this invention is made to form especially, remarkable effectiveness is found out to the electronic circuitry containing a component sensitive to environments, such as an electrical-potential-difference sensing element and FET.

[0041] Furthermore, according to this invention, the effectiveness which was excellent in the cell to which the electronic circuitry in which the hardening coat of the photopolymer constituent of this invention was formed was connected is demonstrated. That is, even when alkali rechargeable batteries, rechargeable lithium-ion batteries, etc., such as an electronic circuitry in which the hardening coat of the photopolymer constituent of this invention was formed, a nickel cadmium cell, and a nickel hydride battery, are connected, and the electrolytic solution contacts a leakage electronic circuitry even if, strong resistance is shown and troubles, such as abnormalities in electrical-potential-difference detection and abnormalities in a switching function, are avoided. The electronic circuitry connected especially with this cell has achieved important functions, such as charge control, overcharge prevention control, and overdischarge prevention control, in many cases, and big effectiveness is acquired also from a viewpoint of safety by covering by the photopolymer constituent hardening coat of this invention. In addition,

although thick-film hardening of 0.5mm or more is possible for the photopolymer constituent of this invention, it is also possible to use it for forming a coat thinner than this.

[0042]

[Embodiment of the Invention] An example explains the gestalt of operation of this invention below.

[0043]

[Example] The KISHIRU carboxylate 100 weight section, the 2-hydroxyethyl methacrylate 40 weight section, and the 50 % of the weight solution 4 weight section of TORIARIRU sulfonium hexa fluorophosphoric acid salt mixture propylene carbonate were mixed to example 13' and 4'-epoxy cyclo to the KISHIRU methyl -3 and 4-epoxy cyclo, and the liquefied photopolymer constituent was obtained.

[0044] The above-mentioned liquefied photopolymer constituent was applied to the maximum thickness of about 1mm on the protection network base for rechargeable lithium-ion batteries using the syringe. Subsequently, when the ultraviolet rays of 1800 mJ/cm² in air were irradiated using 3kW ultrahigh pressure mercury lamp, the hardened material which does not have adhesiveness in a front face was obtained. When the cutter cut this hardened material, it has checked having hardened completely to the interior. Moreover, although it was going to strip off the hardened material from the base by hand, adhesion could not be strong, was not able to strip and was not able to make opening, either.

[0045] after make vertical both front faces apply and harden the above-mentioned photopolymer constituent layer like the **** above for protection network bases for rechargeable lithium-ion batteries with lead wire, when it dipped into the electrolytic solution for lithium ion batteries (what dissolved 4 lithium fluoride in the equivalent mixed liquor of gamma-butyrolactone/ethylene carbonate by the concentration of one mol/l.) and electrical potential difference change be investigated, also after one-month dipping, it be the 4.2V [same] as the first stage, and the protection engine performance be maintained.

[0046] It transposed to the methacrylate which has the hydroxyl group which shows an example 2 - 52-hydroxyethyl methacrylate in Table 1, and also the liquefied photopolymer constituent was obtained like the example 1. Spreading hardening of this constituent is carried out like an example 1, and the result evaluated about that hardening condition and the electrical-potential-difference change existence by electrolytic-solution dipping is shown in Table 1.

[0047]

[Table 1]

表 1

実施例	水酸基を有するエチレン性 不飽和化合物 [重量部]	硬化状態		電解液浸漬一ヶ月での電圧変化
		表面	内部	
2	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 40	粘着性なし	完全硬化	変化無し
3	ジエチレングリコールモノメタクリレート 80	粘着性なし	完全硬化	変化無し
4	2-ヒドロキシエチルメタクリレート 20	粘着性なし	完全硬化	変化無し
5	2-ヒドロキシエチルアクリレート 40	粘着性なし	ほぼ硬化	変化無し

[0048] It transposed to example 6-83' and the various diepoxy compounds which show KISHIRU carboxylate in Table 2 to 4'-epoxy cyclo to the KISHIRU methyl -3 and 4-epoxy cyclo, and also the photopolymer constituent was obtained like the example 1. Radiation hardening of the ultraviolet rays is carried out for them like an example 1, and the result of having performed the same evaluation as an example 1 is shown in Table 2.

[0049]

[Table 2]

表 2

実施例	ジエポキシ化合物	硬化状態		電解液一ヶ月浸 漬での電圧変化
		表面	内部	
6	ビス [3,4-エポキシシクロヘキシルメチル] アジピン酸エステル 100	粘着性 なし	完全 硬化	変化無し
7	1-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル・1'-メチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート 100	粘着性 なし	完全 硬化	変化無し
8	ジエチレングリコールジグリシジルエーテル 100	粘着性 なし	完全 硬化	変化無し

[0050] When did not **ize example of comparison 12-hydroxyethyl methacrylate, and also the photopolymer constituent was obtained like the example 1, spreading and an optical exposure were performed for it like the example 1 and the hardening condition was evaluated, although the front face was hardened and there was no adhesiveness, the interior was not hardened at all but produced the depression into the part pressed down when the hardened material was pressed down with the finger from the top.

[0051] Although the front face was hardened and there was no adhesiveness when formed ethyl methacrylate into 40 weight **** instead of example of comparison 22-hydroxyethyl methacrylate, and also the photopolymer constituent was obtained like the example 1, spreading and an optical exposure were performed for it like the example 1 and the hardening condition was evaluated, the interior was not hardened at all but produced the depression into the part pressed down when the hardened material was pressed down with the finger.

[0052] The partial saturation polyurethane which the 2-hydroxypropyl methacrylate 165 weight section is made to add and react to the both ends which the block diol (molecular-weight 2000, 70 % of the weight of polypropylene-glycol contents calculated from hydroxyl value) 375 weight section of an example 9 polypropylene-glycol polyethylene glycol, the polyethylene horse mackerel peat diol (molecular weight 2000 calculated from hydroxyl value) 375 weight section, and the tolylene diisocyanate 78 weight section are made to react, and are obtained at the polymer which has an isocyanate radical, and has a methacrylate radical in both ends was obtained.

[0053] The KISHIRU carboxylate 100 weight section, the 2-hydroxyethyl methacrylate 40 weight section, the 50 % of the weight solution 4 weight section of TORIARIRU sulfonium hexa fluorophosphoric acid salt mixture propylene carbonate, and the above-mentioned partial saturation polyurethane 40 weight section (the excess 2-hydroxypropyl methacrylate of the 5.8 weight sections is included) were mixed to 3' and 4'-epoxy cyclo to the KISHIRU methyl -3 and 4-epoxy cyclo, and the photopolymer constituent was obtained.

[0054] The negative film which has a pattern was placed on the glass plate, and a it top was covered with the polyester film of 9micro thickness. The SU **-sir of 1mm thickness was placed, the above-mentioned photopolymer constituent was poured out inside the spacer, the polyester film base material with a thickness of 100micro which applied the urethane resin system binder was laminated so that a binder layer and a photopolymer might touch, a it top was pressed down with the glass plate, and it fixed across both ends with a clip.

[0055] The above-mentioned construct was put on the location of 10cm under the light source which put in order five 20W ultraviolet-rays fluorescent lamps which have main wavelength in 370nm, and 3000 mJ/cm² was irradiated from the 500 mJ/cm [from a base material side]2, and negative film side. Subsequently, the unexposed part was probed by sponge using the 2 % of the weight water solution of surface active agents, and it dried at 60 degrees C after rinsing for 20 minutes. The obtained version had

adhesiveness on the front face. When the postexposure of 1000 mJ/cm² was performed using the above-mentioned light source, the printing version which does not have adhesiveness in a front face was obtained. Defects, such as abnormalities in a configuration of relief, were not looked at by this version.

[0056]

[Effect of the Invention] The liquefied photopolymer constituent of this invention does not have adhesiveness in the front face the top which can stiffen a thick layer 0.5mm or more by the exposure in air, has the effectiveness that the fault by the contraction at the time of hardening moreover does not arise, and it is the printing version and a liquefied photopolymer constituent for duplicate model production, and it is a liquefied photopolymer constituent also suitable for a thick-film coat. Cold cure is possible to coincidence, adhesion with a substrate becomes it on the electronic-circuitry protection coat which is good, has flexibility and has the resistance over the electrolytic solution, water, ionicity potable water, etc., and it can harden by the optical exposure of a short time in the inside of air, and there is no surface adhesiveness, and it has the effectiveness that it is suitable as protective covering of an electronic circuitry with little fault accompanying the contraction at the time of hardening.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] ** The liquefied photopolymer constituent characterized by using as an indispensable component a hydroxyl group, the ethylene nature unsaturated compound which has an ethylene nature unsaturated bond at coincidence, and the compound which absorbs ** actinic rays and generates an acid at the compound which has an epoxy group two or more in intramolecular, and ** intramolecular.

[Claim 2] ** The liquefied photopolymer constituent according to claim 1 with which the compound which has a hydroxyl group and an ethylene nature unsaturated bond at coincidence is characterized by being the compound which has a hydroxyl group and a methacryloyl radical at coincidence at intramolecular.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-2757

(P2001-2757A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	4 J 0 1 1
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 Z 4 J 0 3 6
7/038	5 0 3	7/038	5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-172247

(22) 出願日 平成11年6月18日 (1999.6.18)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 穴井 浩司

静岡県富士市鯉島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100075498

弁理士 野崎 鏡也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 0.5 mm以上の厚い層を空気中の露光で硬化でき、表面の粘着性がなく、硬化時の収縮が生じない印刷版や複製モデル作製用及び電子回路保護被覆用の液状感光性樹脂を提供する。

【解決手段】 分子内にエポキシ基を2以上有する化合物と分子内に水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有するエチレン性不飽和化合物と紫外線を吸収して酸を発生する化合物を必須成分とする液状感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】①分子内にエポキシ基を2以上有する化合物と、

②分子内に水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有するエチレン性不飽和化合物と、

③活性線を吸収して酸を発生する化合物

を必須成分とすることを特徴とする液状感光性樹脂組成物。

【請求項2】 ②の分子内に水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物が、水酸基とメタクリロイル基を同時に有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の液状感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は印刷版や複製モデルの作製、厚膜コートなどに使用される厚く硬化させることが可能な液状感光性樹脂組成物に関するものであり、更にはハイブリッドIC、実装回路等の電子回路が、水や漏液した電解液によって機能不全にならないように被覆するのに用いる液状感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】感光性樹脂を用いて印刷版を作製することは従来より広く行われてきたが、感光性樹脂が液状感光性樹脂の場合には、その硬化に伴う収縮によって得られるレリーフ形状に異常が生じたり、現像後版表面に残る粘着性の除去のため後露光を空気中で行う際、レリーフ表面やレリーフショルダー部にその粘着性が残ってしまうという問題点があった。そのため、後露光を水などの不活性液体中で行う等の工夫がなされているが煩雑であり、改善が望まれていた。また、液状感光性樹脂を用いた複製モデルの作製をする場合にも硬化収縮にともなう寸法精度の悪化を補うために型材シリコーンゴムの温度をその硬化温度より高くして硬化を行うなど、種々と手間がかかっていたのである。

【0003】したがって、このような問題を解決し、空気中で厚膜の硬化が可能で、硬化収縮に伴う不具合が生じない液状感光性樹脂が望まれている。しかるところ、これ迄に空気中で硬化可能な感光性樹脂として知られているジエポキシ化合物と活性線照射で酸を発生する化合物を組み合わせた光カチオン重合タイプのものは、100μm程度より薄くないと硬化ができず、0.5mm以上の厚いものは硬化ができなかったため、印刷版や複製品の作製、或いは厚膜コートなどの用途には使用することができなかった。

【0004】一方、電子回路は、湿気、ほこり、酸性ガスなどの不在下という過酷な条件下では、コンデンサーやトランジスタなどの搭載部品のピン足やコネクタが腐食したり、結露することがあり、一端そのような状態になるとハイブリッドIC、実装回路板が正常に作動せ

ず、トラブルにつながるという危険があった。また、リチウムイオン二次電池が使用されている携帯電話などの場合、入浴時やイオン性飲料水などを飲みながら使用している時などに、誤って水中に落したり、イオン性飲料水がかかって、接続されている保護回路がショートして作動しなくなったり、電池の暴走を引き起こすなどの危険があった。更に、電池から電解液が漏液した場合にも保護回路と接触しその機能を阻害したり、発熱するといった危険も内在していた。

【0005】このような種々の問題を解決するために、従来から電子回路表面に樹脂をコーティングして保護することが行われてきたが、樹脂をコーティングして強固な皮膜を形成させる場合、高温での硬化が必要となり、そのためコーティングをしている間に電子回路の機能が損なわれてしまうという問題があった。

【0006】その問題を解決するため、特開昭61-278845号公報には、ハイブリッドIC、実装回路板の一部または全体にジエンゴム系からなる光硬化性の防湿絶縁塗料を塗布し、保護膜を形成することが提案されている。しかし、この方法では低温での硬化が可能になるものの、通常行われていように空気中で露光したのでは硬化が遅く、またその硬化物は粘着性を有しており、その後の取り扱いが煩雑になるという問題を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来技術の問題点を解決した液状感光性樹脂組成物、すなわち、0.5mm以上の厚い層を空気中の露光で硬化させることが可能な上、表面に粘着性がなく、しかも硬化時の収縮による不具合が生じない印刷版や複製モデル作製の液状感光性樹脂組成物で、且つ厚膜コートにも適した液状感光性樹脂組成物を提供することを課題とするものである。同時に、低温硬化可能で、基板との密着性が良好で柔軟性を有し、電解液、水、イオン性飲料水などに対する耐性を有する電子回路保護コート用の液状感光性樹脂組成物、及び空気中での短時間の光照射で硬化が可能で、表面の粘着性がなく、かつ硬化時の収縮に伴う不具合が少ない電子回路保護被覆用の液状感光性樹脂を提供することを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決した本発明は、①分子内にエポキシ基を2以上有する化合物と、②分子内に水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有するエチレン性不飽和化合物と、③紫外線を吸収して酸を発生する化合物を必須成分とすることを特徴とする液状感光性樹脂組成物である。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の液状感光性樹脂組成物は、上記の通り、①分子内にエポキシ基を2以上有する化合物と、②分子内に水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有するエチレン性不飽和化

合物と、③紫外線を吸収して酸を発生する化合物を必須成分としている。

【0010】①の分子内にエポキシ基を2以上有するエポキシ化合物としては、グリシジル基やエポキシシクロヘキシル基などエポキシ結合を有する基を分子内に2以上有する化合物などがあげられる。具体例としては、種々のジオールやトリオールなどのポリオールにエピクロルヒドリンを反応させて得られる化合物、すなわち、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、

【0011】アロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリアロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールアロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAにエチレンオキシドまたはアロピレンオキシドが付加した化合物のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ（アロピレングリコールアジベート）ジオールジグリシジルエーテル、ポリ（エチレングリコールアジベート）ジオールジグリシジルエーテル、ポリ（カプロラクトン）ジオールジグリシジルエーテルなどや、

【0012】分子中にオレフィン（2以上有する化合物に過酢酸などの過酸を反応させて得られるポリエポキシ化合物、すなわち、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、1-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-1'-メチル-3', 4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、アジピン酸ビス[1-メチル-3, 4-エポキシシクロヘキシル]エステル、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ポリブタジエンやポリイソプレンなどのポリジエンに過酢酸を反応させて得られるポリエポキシ化合物、エポキシ化大豆油などをあげることができる。これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0013】②の分子内に水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有するエチレン性不飽和化合物とは、水酸基とメタクリロイル基やアクリロイル基などを同時に有する化合物である。その水酸基とエチレン性不飽和基を同時に有する化合物としては、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ポリオキシエチレ

ングリコールモノメタクリレート、ポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレートなどを例として挙げることができる。

【0014】これらは単独であるいは組み合わせて使用することができる。光硬化性の観点を加味すると水酸基を有するメタクリレート化合物が特に好ましい。光硬化性が高く強いという観点からヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートが好ましく、耐水性に優れたヒドロキシプロピルメタクリレートが最も好ましい。

【0015】①の分子内にエポキシ基を2以上有する化合物100重量部に対して②の分子内に水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有するエチレン性不飽和化合物は1~100重量部の範囲で用いられる。これより少ないと十分な厚膜硬化性が得られないし、多すぎると硬化物が固くもろくなる。好ましい範囲は5~60重量部であり、より好ましくは10~40重量部である。

【0016】③の活性線を吸収して酸を発生する化合物としては、対イオンとして BF_4^- や PF_6^- 、 ASF_6^- 、 SBF_6^- などを有するトリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨウドニウム塩、アリールジアゾニウム塩などがあり、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、p-チオフェノキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートなど市販の光カチオン重合開始剤を使用することができる。これらは活性線照射によりルイス酸やブレンステッド酸などの酸を発生して硬化反応を起こす働きをする。硬化性の点ではトリアリールスルホニウム塩類が好ましい。中でもトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートが厚膜硬化の点で優れている。

【0017】活性線照射により酸を発生する化合物は感光性樹脂組成物全重量に対して0.1~10重量%の範囲で添加される。少ないと感光性樹脂組成物の硬化性が小さく不十分なものとなり、また多いとそれ自身の紫外線吸収が大きくなり感光性樹脂組成物の硬化可能厚みが小さくなってしまうという不都合が生じる。このような観点で好ましい添加量は1~6重量%である。本発明の感光性樹脂組成物によれば、通常、活性線を吸収して酸を発生する化合物によっては重合しにくいとされているグリシジル基のような脂肪族エポキシ基を有する化合物を用いても重合硬化させることが可能であり、得られる感光性樹脂組成物硬化物の特性の巾を広げられるという利点がある。

【0018】本発明の感光性樹脂組成物にはその粘度や得られる硬化物の特性を調整するために通常の感光性樹脂に添化されているような成分を加えても差し支えない。このような成分としては不飽和ポリウレタン、不飽和ポリエステルなどの液状感光性樹脂用として公知のポリマー類、イソボルニルアクリレート及びメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート及びアクリレート、

ベンジルアクリレート及びメタクリレート、フェニルアクリレート及びメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート及びジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート及びジアクリレートなどのポリオキシエチレングリコールのジメタクリレートやジアクリレート、

【0019】プロピレングリコールジメタクリレート及びジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート及びジアクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート及びジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレート及びジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート及びジアクリレート、ノナンジオールジメタクリレート及びジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートやトリアクリレート、ビスフェノール骨格を有するジメタクリレートやジアクリレートなどエポキシ基と反応しうる官能基を持たないエチレン性不飽和化合物類、染料、紫外線吸収剤、貯蔵安定剤などがあげられる。

【0020】上記の不飽和ポリウレタンは、ジオール化合物とジイソシアネート化合物を反応させ、次いで水酸基またはアミノ基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物またはイソシアネート基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物を反応させることで得られる。

【0021】両末端イソシアネート基のポリウレタンポリマーをまず合成し、これに水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物を反応させる方法においては、水酸基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物は、両末端にイソシアネート基を有するポリウレタンポリマーとの反応を容易にし、副反応を抑えて短時間で反応を終了させるために、イソシアネート基の数に対して水酸基の数が過剰になるように添加して反応させるのが好ましい。通常必要量の2〜5倍程度過剰に添加することが行われる。従って得られるものはエチレン性不飽和結合を有するポリウレタンポリマーと過剰の水酸基含有エチレン性不飽和化合物との混合物となる。

【0022】両末端水酸基のポリウレタンポリマーをまず合成し、これにイソシアネート基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物を反応させる方法においては、イソシアネート基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物は、ポリウレタンポリマーの水酸基の数と同じかあるいは少ない範囲で添加されるのが一般的であるが、この場合攪拌しやすくし副反応を抑えるために、ウレタン化反応に関与しない成分を希釈剤として用いて反応系の粘度を下げるのが好ましい。イソシアネート基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物を過剰に添加する場合は、反応終了後水酸基等の活性水素を有する化合物を加えてイソシアネート基をなくすことが必要である。

【0023】ジオール化合物としては一分子中に水酸基を2個有する化合物、例えばポリプロピレングリコール

アジペートジオール、ポリネオペンチルグリコールアジペートジオール、ポリブチレングリコールアジペートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオールなどのポリエステルジオールや、ポリエチレングリコールジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエステルジオールなどを例として挙げることができる。ジオール化合物の水酸基価より求まる分子量は通常400〜5000程度のものが使用されるが、より柔軟で強い物を得るという観点からは500〜2500程度の分子量のものをを用いるのが好ましい。

【0024】ジイソシアネート化合物としてはイソシアネート基を2個有する化合物、例えばトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネートなどを挙げることができる。これらの中では粘度をさほど高めず、柔軟で強いものが得られ易いという点でトリレンジイソシアネートが好ましい。

【0025】水酸基とエチレン性不飽和基を同時に有する化合物としては、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート、ポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレートなどを例として挙げることができる。これらの中では柔軟で強いという観点からヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートが好ましく、耐水性に優れるヒドロキシプロピルメタクリレートが最も好ましい。

【0026】イソシアネート基とエチレン性不飽和基を同時に有する化合物としては例えば水酸基とエチレン性不飽和基を同時に有する化合物にジイソシアネート化合物を1対1で付加させることにより得られるものなどを挙げることができる。以上のようにして得られる不飽和ポリウレタンのポリスチレンを標準とするGPC測定によって求められる数平均分子量は800〜25000であることが望ましい。分子量が小さいほど得られる感光性樹脂組成物の粘度を低くできるものの、分子量がこれより小さくなると硬化物の柔軟性が失われ、印刷機シリンダーへの装着がしにくくなるので好ましくない。

【0027】分子量が大きいと硬化物の柔軟性は確保しやすいものの、これ以上大きいと得られる感光性樹脂組成物の粘度が高くなり、一定厚みに成形する際に厚み精度がでにくく、気泡を巻き込み易くなるなどの不具合が生じる。画像露光後の現像性を高めるためや基盤との密着性を高めるために不飽和ポリウレタンにカルボキシル基などの極性基を導入することは有効である。

【0028】不飽和ポリウレタンへのカルボキシル基の導入は、両末端イソシアネート基のウレタンポリマーにした後、水酸基2個とエチレン性不飽和結合を同時に有

10

20

30

40

50

する化合物を加えて、その内の一個の水酸基とイソシアネート基を反応させて分子中に水酸基2個とエチレン性不飽和結合2個を有する不飽和ポリウレタンとし、更に酸無水物を加えて開環付加させることで、両末端にカルボキシル基とエチレン性不飽和結合とを同時に持った不飽和ポリウレタンとすることができる。

【0029】ここで用いられる水酸基2個とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物としては、グリシジルメタクリレートやアクリレートに水を加えてエポキシ基を開環させて得られる化合物など、一級と二級の水酸基を持つものが使用される。一級水酸基と二級水酸基の反応性の違いを利用して分子中の一つの水酸基のみがイソシアネート基と反応した両末端水酸基の不飽和ポリウレタンとすることができる。

【0030】水酸基と開環付加反応してカルボキシル基を生成する酸無水物としては、コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸などを挙げることができる。不飽和ポリエステルはジオール化合物と少なくとも一種類のエチレン性不飽和結合を有するものであるジカルボン酸化合物との脱水縮合により得られる。また、ジオール化合物とジカルボン酸化合物とからの脱水縮合反応により両末端水酸基または両末端カルボキシル基のポリエステルを合成し、次いでこれらの末端官能基と反応しうる基を持つエチレン性不飽和化合物を反応させることで得られる。

【0031】ジオール化合物としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブタンジオールなどを例として挙げることができる。ジカルボン酸化合物としてはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イソフタル酸、コハク酸、無水フタル酸、テレフタル酸などの飽和ジカルボン酸やフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのエチレン性不飽和基を有するものを例示する事ができる。

【0032】本発明の感光性樹脂組成物を硬化させるためには活性線照射によりフリーラジカルを発生する化合物の添化を必要としないが、このような化合物を感度特性を調節する目的で紫外線吸収剤として使用することは差し支えない。本発明の感光性樹脂組成物において必須成分はその効果が発揮される量含まれていれば良いが、通常は30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは80重量%以上であることが望ましい。

【0033】用途によって感光性樹脂組成物の好ましい粘度は異なる。印刷版作製のために0.5mm以上の厚さに成形して厚み精度を確保するためには、感光性樹脂組成物の粘度は20℃で800ポイズ以下、好ましくは600ポイズ以下、特に好ましくは500ポイズ以下であることが望ましい。一方、型の中に感光性樹脂を注入して複製品を作製するのに用いる場合や電子回路に薄くコートする場合は、20℃で300ポイズ以下、好まし

くは200ポイズ以下、より好ましくは100ポイズ以下であることが望ましい。また、厚膜コートに用いる場合はコート方式と被コート物の形状によって異なるが通常は10ポイズ以上300ポイズ以下、好ましくは30ポイズ以上200ポイズ以下、特に好ましくは50ポイズ以上150ポイズ以下であることが望ましい。また、薄くコートする場合は50ポイズより低い粘度、特に10ポイズ以下である方が作業がしやすく好ましい。

【0034】感光性樹脂組成物の粘度はエポキシ基と反応しうる基とエチレン性不飽和結合を同時に有するエチレン性不飽和化合物、特に液状エチレン性不飽和化合物の配合比率を高めることで下げることができる。液状エチレン性不飽和化合物の中でも分子量の小さいものは特に粘度を下げる効果が大い。また液状の可塑剤類を硬化性など他の特性にさほど影響を及ぼさない範囲で添加することも粘度を下げるのに有効である。また、粘度を高めるためには不飽和ポリウレタンや不飽和ポリエステルなどの高分子量成分を添化したり、エポキシ基と反応しうる基とエチレン性不飽和結合を同時に有する化合物として分子量の大きいものを用いることも有効である。

【0035】また、使用時に感光性樹脂組成物の温度を高めることで粘度を下げることもできるが、温度によっては変質することもあるのでこのようなことが起こらない温度範囲で使用する必要がある。

【0036】本発明の感光性樹脂組成物を硬化させるのに用いる光源は300~400nmの波長の紫外線を発するものが好適で、紫外線蛍光灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプなど、感光性樹脂を硬化させるのに通常用いられているものを使用することができる。

【0037】印刷版を作製するのに用いられる場合はカバーシートで覆われたネガフィルム上にカバーフィルムと接するように積層した後ネガフィルムを通して活性線照射が行われ、次いで未露光部分の洗い出し、乾燥、後露光のプロセスによって印刷版が得られる。このプロセスの中で後露光は版表面に残る粘着性を除去するために行われるが、本発明の感光性樹脂組成物ではこの工程を空気中で行うことが可能である。

【0038】感光性樹脂の厚膜コートは、被コート物を感光性樹脂組成物に浸漬処理することや、はけなどを用いての塗布やディスペンサーを用いての機械的塗布、あるいは被コート物を型枠の中におき感光性樹脂を流し込んで成形する方法など公知の方法で行うことができる。

【0039】電子回路への感光性樹脂の被覆は、電子回路を感光性樹脂組成物に浸漬処理することや、はけなどを用いての塗布、ディスペンサーを用いての機械的塗布、あるいは電子回路を型枠の中におき感光性樹脂を流し込んで埋設する方法など公知の方法で行うことができる。

【0040】本発明で言う電子回路とはLSI、トラン

ジスター、コンデンサー、FET、電圧検出素子、ヒューズ、サーミスター、抵抗素子などの素子が少なくとも一つが組み込まれた電子回路であり、ガラスエポキシ樹脂基板、紙フェノール樹脂基板、アルミナ基板などの基板上に実装されたものも含む。特に本発明の感光性樹脂組成物の硬化皮膜を形成させた場合には電圧検出素子、FETなどの環境に敏感な素子を含む電子回路に対して顕著な効果が見いだされる。

【0041】更に本発明によれば、本発明の感光性樹脂組成物の硬化皮膜が形成された電子回路が接続された電池において優れた効果が発揮される。すなわち、本発明の感光性樹脂組成物の硬化皮膜が形成された電子回路とニッカド電池、ニッケル水素電池などのアルカリ二次電池やリチウムイオン二次電池などが接続された場合には、たとえ電解液が漏れ電子回路に接触した場合でも強い耐性を示し電圧検出異常、スイッチング機能異常などのトラブルが避けられる。特にかかる電池と接続された電子回路は充電制御、過充電防止制御、過放電防止制御などの重要な機能を果たしているケースが多く、本発明の感光性樹脂組成物硬化皮膜で覆うことで安全性の観点からも大きな効果が得られる。なお、本発明の感光性樹脂組成物は0.5mm以上の厚膜硬化が可能であるが、これより薄い皮膜を形成するのに使用することも可能である。

【0042】

【発明の実施の形態】以下実施例により本発明の実施の形態を説明する。

【0043】

【実施例】実施例1

3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート1.0.0重量。*

*部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート40重量部、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩混合物アロビレンカーボネート50重量%溶液4重量部を混合して液状感光性樹脂組成物を得た。

【0044】スボイトを用いてリチウムイオン二次電池用保護回路基盤上に上記液状感光性樹脂組成物を最大厚み1mm程度に塗布した。次いで3KW超高压水銀灯を用いて空气中1800mJ/cm²の紫外線を照射したところ表面に粘着性の無い硬化物が得られた。この硬化物をカッターで切断してみると内部まで完全に硬化していることが確認できた。また、手で硬化物を基盤から剥ぎ取ろうとしたが密着が強く、剥ぎ口を作ることでもできなかった。

【0045】リード線付きリチウムイオン二次電池用保護回路基盤用いて上記と同様にして上記感光性樹脂組成物層を上下両表面に塗布、硬化させたのち、リチウムイオン電池用電解液（アープチロラクトン/エチレンカーボネートの等量混合液に四フッ化リチウムを1モル/リットルの濃度で溶解させたもの）の中に浸漬して電圧変化を調べたところ、一ヶ月浸漬後でも初期と同じ4.2Vであり、保護性能を維持していた。

【0046】実施例2～5

2-ヒドロキシエチルメタクリレートを表1に示す水酸基を有するメタクリレートに置き換えた他は実施例1と同様にして液状感光性樹脂組成物を得た。この組成物を実施例1と同様にして塗布硬化し、その硬化状態、電解液浸漬による電圧変化有無について評価した結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

実施例	水酸基を有するエチレン性不飽和化合物 [重量部]	硬化状態		電解液浸漬一ヶ月での電圧変化
		表面	内部	
2	2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 40	粘着性なし	完全硬化	変化無し
3	ジエチレングリコールモノメタクリレート 80	粘着性なし	完全硬化	変化無し
4	2-ヒドロキシエチルメタクリレート 20	粘着性なし	完全硬化	変化無し
5	2-ヒドロキシエチルアクリレート 40	粘着性なし	ほぼ硬化	変化無し

【0048】実施例6～8

3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレートを表2に示す種々のジエポキシ化合物に置き換えた他は実施例1と同様にして感光性樹脂組成物を得た。それらを実施例1と※

※同様にして紫外線を照射硬化させ、実施例1と同様の評価を行った結果を表2に示す。

【0049】

【表2】

表 2

実施例	ジエポキシ化合物	硬化状態		電解液一ヶ月浸漬での電圧変化
		表面	内部	
6	ビス[3,4-エポキシシクロヘキシルメチル]アジピン酸エステル 100	粘着性なし	完全硬化	変化無し
7	1-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-1'-メチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート 100	粘着性なし	完全硬化	変化無し
8	ジエチレングリコールジグリシジルエーテル 100	粘着性なし	完全硬化	変化無し

【0050】比較例1

2-ヒドロキシエチルメタクリレートを添化しない他は実施例1と同様にして感光性樹脂組成物を得、それを実施例1と同様にして塗布、光照射を行い、その硬化状態を評価したところ表面は硬化し粘着性はないものの内部は全く硬化しておらず、硬化物を上から指でおさえるとおさえた部分に凹みを生じた。

【0051】比較例2

2-ヒドロキシエチルメタクリレートのかわりにエチルメタクリレートを40重量部添化する他は実施例1と同様にして感光性樹脂組成物を得、それを実施例1と同様にして塗布、光照射を行い、その硬化状態を評価したところ、表面は硬化し粘着性はないものの、内部は全く硬化しておらず、硬化物を指でおさえるとおさえた部分に凹みを生じた。

【0052】実施例9

ポリプロピレングリコールポリエチレングリコールのブロックジオール（水酸基価から求められる分子量2000、ポリプロピレングリコール含量70重量%）375重量部、ポリエチレンアジベートジオール（水酸基価より求められる分子量2000）375重量部、トリレンジイソシアネート78重量部を反応させて得られる両末端にイソシアネート基を有するポリマーに2-ヒドロキシプロピルメタクリレート165重量部を加えて反応させ両末端にメタクリレート基を有する不飽和ポリウレタンを得た。

【0053】3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート100重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート40重量部、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩混合物アロピレンカーボネート50重量%溶液4重量部と上記不飽和ポリウレタン40重量部（5.8重量部の過剰2-ヒドロキシプロピルメタクリレートを*

*含む）を混合し感光性樹脂組成物を得た。

【0054】ガラス板上にパターンを有するネガフィルムを置きその上を9μ厚みのポリエステルフィルムで覆った。1mm厚みのスペーサーを置き上記感光性樹脂組成物をスペーサーの内側に注ぎ、ウレタン樹脂系接着材を塗布した厚さ100μのポリエステルフィルム支持体を接着材層と感光性樹脂とが接するようにラミネート

し、その上をガラス板でおさえ両端をクリップで挟んで固定した。

【0055】370nmに中心波長を有する20W紫外線蛍光灯を5本並べた光源の下10cmの位置に上記構成体を置き、支持体側から500mJ/cm²、ネガフィルム側から3000mJ/cm²の照射を行った。次いで界面活性剤2重量%水溶液を用いてスポンジで未露光部を洗い出し、水洗後60℃で20分乾燥した。得られた版は表面に粘着性を有していた。上記光源を用いて1000mJ/cm²の後露光を行ったところ表面に粘着性のない印刷版が得られた。この版にはレリーフの形状異常などの欠陥は見られなかった。

【0056】

【発明の効果】本発明の液状感光性樹脂組成物は、0.5mm以上の厚い層を空気中の露光で硬化させることが可能な上、その表面に粘着性がなく、しかも硬化時の収縮による不具合が生じないという効果を有し、印刷版や複製モデル作製用の液状感光性樹脂組成物であって、且つ厚膜コートにも適した液状感光性樹脂組成物である。同時に、低温硬化可能で、基板との密着性が良好で柔軟性を有し、電解液、水、イオン性飲料水などに対する耐性を有する電子回路保護コートになり、また空気中での短時間の光照射で硬化が可能で、表面の粘着性がなく、かつ硬化時の収縮に伴う不具合が少ない電子回路の保護被覆として好適であるという効果を有している。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB02 AB15 AB16 AB17
AC01 AD01 BC14 BC34 BC86
BE00 CC20
4J011 AA05 QA03 QA06 QA34 QA38
QB16 RA10 SA87 UA01 VA01
WA01
4J036 AB01 AB02 AB07 AB10 AF27
AJ09 AK02 AK03 CA21 CB10
CD12 GA22 GA24 GA25 HA02
JA09 KA01